



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>D21H 17/07, 17/06, 21/24, 17/60</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/30217</b>
			(43) Date de publication internationale: 21 août 1997 (21.08.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00256 (22) Date de dépôt international: 10 février 1997 (10.02.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/02023          19 février 1996 (19.02.96)          FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): KAYSERSBERG [FR/FR]; 11, route Industrielle, Kunheim, F-68320 Muntzenheim (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRET, Bruno [FR/FR]; 9, rue des Américains, F-68000 Colmar (FR). LEBOEUF Jean-François [FR/FR]; 15, rue du Parc, F-68180 Horbourg-wihr (FR). (74) Mandataire: DAVID, Daniel; Kayzersberg, Service Propriété, 23, boulevard Georges-Clemenceau, F-92402 Courbevoix Cédex (FR).		(81) Etats désignés: CA, NO, PL, TR, US, brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: SOFTENING LOTION COMPOSITION, USE THEREOF IN PAPER MAKING. AND RESULTING PAPER PRODUCT (54) Titre: COMPOSITION DE LOTION ADOUCISSANTE, UTILISATION EN PAPETERIE ET PRODUIT PAPETIER OBTENU (57) Abstract <p>A softening lotion composition that is liquid at a temperature of at least around 5 °C and useful for treating an absorbent paper product, is disclosed. The composition includes (a) 1-10 wt % of a component essentially containing a quaternary ammonium compound; (b) 5-99 wt % of an aqueous softening component including, as the active material, (i) one or more saturated straight fatty alcohols having at least 16 carbon atoms, (ii) one or more waxy esters having a total of at least 24 carbon atoms, and (iii) optionally one or more non-ionic and/or amphoteric emulsifiers; and (c) q.s.p. 100 wt % of a solvent such as a polyol, a mineral oil or mixtures thereof. Said composition is useful in the manufacture of absorbent paper products.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne une composition pour une lotion adoucissante, liquide à une température d'au moins environ 5 °C, destinée au traitement d'un produit papetier absorbant. Selon l'invention, cette composition comprend : a) de 1 à 10 pour cent en poids d'un composant contenant essentiellement un composé ammonium quaternaire, b) de 5 à 99 pour cent en poids d'un composant aqueux émoullissant comprenant comme matière active : i) un ou plusieurs alcools gras linéaires, saturés, ayant au moins 16 atomes de carbone, et ii) un ou plusieurs esters cireux ayant au total au moins 24 atomes de carbone, et éventuellement iii) un ou plusieurs agents émulsifiants non-ioniques et/ou amphotères, et c) q.s.p 100 pour cent en poids d'un solvant du type polyol, huile minérale ou leurs mélanges. L'invention trouve application dans la fabrication de produits papetiers absorbants.</p>			

Sam as  
US 6,146,648

Composition de lotion adoucissante, utilisation en papeterie et produit papetier obtenu.

L'invention concerne généralement une nouvelle composition pour une lotion adoucissante destinée au traitement d'un produit papetier absorbant tel qu'une feuille en ouate de cellulose. Cette lotion est appliquée ou imprégnée sur au moins une surface du produit et donne au papier un toucher doux, glissant, tout en étant sec, c'est à dire non grassex ou huileux. L'invention concerne également les produits papetiers absorbants dont au moins une surface est imprégnée d'une telle lotion.

L'invention trouve application dans la fabrication des produits papetiers tels que les papiers à usage domestique ou sanitaire. On peut citer plus particulièrement les papiers dont l'utilisation implique un contact direct avec la peau et des frottements répétés avec celle-ci, tels que les mouchoirs en papier jetables, le papier toilette ou encore tout autre produit en papier destiné à essuyer la peau, serviette à démaquiller, lingettes sèches, etc.

Les personnes atteintes de rhume, grippe ou différentes allergies provoquant l'écoulement nasal, sont amenées à se moucher très fréquemment. Elles ont souvent le nez irrité et rouge, dû à une hypersensibilisation de la peau par cet écoulement nasal. Pour des raisons pratiques, elles utilisent des mouchoirs en papier classiques que l'on trouve dans le commerce sous la forme de mouchoirs en boîte, encore dénommés mouchoirs "facial", ou mouchoirs pliés, disposés dans des étuis. Après quelques essuyages successifs du nez avec ces mouchoirs, la peau dans la région située au niveau et autour du nez, devient de plus en plus irritée, enflammée et même douloureuse. Il est par conséquent nécessaire d'adoucir la surface de ces mouchoirs afin de limiter, voire supprimer tout phénomène d'irritation provoqué par le frottement de la surface du mouchoir sur la peau. L'idéal serait d'atteindre l'impression de douceur que procure un mouchoir en tissu, venant d'être lavé et repassé.

Dans un autre domaine qu'est le papier toilette, les mêmes exigences de douceur sont requises pour des contacts répétés avec la peau sous une action simultanée de frottement. En particulier dans le cas des personnes souffrant d'irritations de la peau dans la région anale ou d'hémorroïdes, l'utilisation d'un papier toilette présentant un toucher parfois un peu rugueux ne fait qu'irriter davantage la peau lorsque le papier est appliqué sous pression sur la peau.

On a donc cherché à adoucir de manière générale les produits ou feuilles en papier tels que les feuilles en ouate de cellulose par différents moyens, mécaniques ou chimiques.

En ce qui concerne les moyens mécaniques, des techniques ont été développées pour améliorer plus particulièrement l'aspect et l'état de surface de la feuille en papier

en lui donnant un toucher plus glissant. Dans le cas des mouchoirs, la feuille est par exemple calandree pour aplanir les crêtes formées au cours du crépage de la feuille. On peut encore traiter la surface de la feuille par friction pour éliminer toutes les aspérités. Mais ces moyens se révèlent le plus souvent insuffisants. Le brevet européen n° 0 029 269 décrit un procédé particulier de fabrication de la feuille dans lequel la nature des suspensions de fibres formant les différentes couches de la feuille et l'association de ces couches entre-elles sont importantes pour le toucher velouteux souhaité. Mais ce procédé limite le choix dans la fourniture des fibres et entraîne des contraintes dans les premières étapes de la phase humide du procédé de fabrication.

Par les moyens chimiques, on entend toute composition adoucissante à base d'un ou plusieurs composés chimiques. Deux catégories de compositions adoucissantes peuvent être distinguées : les additifs ou compositions adoucissantes qui sont incorporés directement dans la pâte ou composition de fabrication ou encore appliquées sur une feuille de papier humide et les compositions adoucissantes ou lotions qui sont appliquées en surface d'un produit ou d'une feuille de papier, à l'état sec, c'est à dire qui a été préalablement séché.

Dans le premier cas, ces additifs sont généralement utilisés comme agent déliant pour les fibres et permettent de ce fait d'assouplir la feuille ainsi obtenue. De nombreux brevets ont été déposés dans ce domaine, on peut citer à titre d'exemple, EP -A-0 049 924, EP-B-0 347 176, US 2 944 931, US 5 415 737 et WO 95/10661.

EP-A-0 049 924 décrit l'incorporation, dans la composition de fabrication, d'un composé ammonium quaternaire et d'au moins un tensioactif non-ionique sélectionné parmi les dérivés d'oxyde d'éthylène d'alcools gras et d'acides gras pour la fabrication d'un papier absorbant doux. EP-B-0 347 176 a pour objet un papier en ouate de cellulose comprenant au moins un tensioactif non cationique, ce dernier étant appliqué sur une feuille de papier humide. Mais ce tensioactif peut migrer à l'intérieur de la feuille et complètement revêtir les fibres entraînant un effet déliant sur les fibres qui conduit à une diminution de la résistance à la traction. US 2 944 931 révèle un procédé pour améliorer la douceur du papier sanitaire et son toucher, consistant à ajouter à la composition de fabrication une émulsion stable aqueuse comprenant de 1 à 90 % en poids de lanoline et de 10 à 99 % en poids d'un émulsifiant cationique tel que des sels d'ammonium quaternaire. US 5 415 737 concerne un produit fini en papier, doux, comprenant un composé ester ammonium quaternaire à base d'huile végétale, ce composé étant également ajouté dans la composition de fabrication. WO 95/10661 enseigne un procédé pour fabriquer un papier doux, ayant un toucher amélioré, consistant à ajouter des sels d'ester d'acide gras de triéthanol amine quaternaire, comme adoucissants dans les suspensions aqueuses de fibres. Mais, généralement, pour l'ensemble de ces brevets, la surface du produit ou de la feuille ne présente pas l'aspect glissant recherché. C'est le produit ou la feuille dans son ensemble qui est plus

souple. Par ailleurs, les pertes en composition adoucissante au cours du procédé de fabrication de la feuille ne sont pas négligeables.

Dans le même esprit, le brevet américain N° 5 279 767 décrit plus précisément une composition adoucissante comprenant un mélange d'un composé ammonium quaternaire et un composé polyhydroxy. Cette composition est préparée en mélangeant dans un premier temps ces deux composés à une température à laquelle ils sont miscibles, puis à diluer le mélange dans l'eau à température élevée, de manière à former une dispersion aqueuse de vésicules (ou encore micelles). Cette composition est incorporée de préférence dans la composition de fabrication et peut éventuellement être appliquée en surface de la feuille formée, à l'état humide, avant séchage. Dans ce brevet, on pense que les vésicules se brisent au moment du séchage. La majorité du composé polyhydroxy ainsi "libéré" pénètre à l'intérieur des fibres cellulosiques et améliore leur souplesse, et l'autre partie est retenue en surface des fibres permettant d'augmenter la vitesse d'absorption des fibres. En raison des liaisons ioniques, le composé ammonium quaternaire reste à la surface des fibres cellulosiques permettant d'améliorer l'impression au toucher et la douceur du produit. Ce brevet ne mentionne pas de toucher glissant malgré une douceur améliorée. Ce type de composition est prévu pour augmenter la souplesse des fibres, elle agit essentiellement dans la structure interne de la feuille et non pas directement et essentiellement en surface d'une feuille. Des variantes de cette composition sont décrites dans d'autres brevets tels que par exemple, WO 94/29520 et WO 94/29521.

Dans le second cas, les compositions adoucissantes sont destinées à être appliquées directement en surface du produit ou d'une feuille de papier absorbant qui a été préalablement séché. Elles ont pour principale fonction d'être émolliente pour la peau.

De nombreux brevets illustrent également ce type de lotion.

On peut citer par exemple pour le papier toilette ou des serviettes d'essuyage destinées à un usage de proctologie, le brevet américain N° 3 264 188 ou encore le brevet français N° 2 376 650 décrivant des lotions procurant un toucher gras. Ce dernier décrit un produit en papier pour essuyer la peau, traité avec un émollient lipophile et nettoyant, la composition étant essentiellement non polaire et non aqueuse. Cet émollient peut être une huile minérale, du petrolatum, des cires de paraffine, des acides gras, des alcools gras, des esters d'acide gras, des dérivés de glycérides, de la lanoline, des polysiloxanes, etc. L'émollient se dépose sur la surface de la peau et forme un film mince. Il permet le nettoyage de la peau par l'enlèvement des souillures. On peut également mentionner le brevet américain n° 4 481 243 ayant pour objet une feuille composée de deux plis. Un émollient procurant un toucher gras, est distribué sur une grande partie de la surface de la feuille. Mais l'émollient n'est pas appliqué dans une zone où l'on associe les plis par gaufrage.

Des huiles de silicone telles que les polysiloxanes peuvent être appliquées sur une feuille en ouate de cellulose comme le révèlent les brevets européens N° 0 347 153, N° 0 595 994, et la demande de brevet européen N° 0 656 971. Mais certaines huiles de silicone sont hydrophobes et diminuent la mouillabilité en surface du papier ainsi traité.

Le brevet américain N° 3 305 392 a pour objet une feuille de papier sur laquelle a été appliquée un émollient, par déplacement de la feuille sur un bloc relativement solide d'une composition émollissante ressemblant à de la cire. Cette composition comprend une partie lubrifiante et adoucissante, telle que du stéarate de zinc, du stéarate d'aluminium, de sodium, de calcium, ou de magnésium, de l'acide stéarique, des esters d'acide palmitique, spermacétique, de l'alcool stéarylique, avec en plus éventuellement des esters polyéthylène glycol d'acide laurique et stéarique comme lubrifiants efficaces. Des composés peuvent être ajoutés tels que de l'acide oléique, de l'huile minérale, du tallow glycéride, du distéaryl méthyl amine, des amines grasses primaires et secondaires et des dérivés de lanoline, permettant de donner une forme plastique à la composition. Afin de réduire la migration de composés à l'intérieur de la feuille, on peut encore prévoir des agents qui possèdent un groupement actif se fixant sur les fibres de cellulose, ces agents sont cationiques. Etant donné que ce type de composition est sous une forme relativement solide, son application ne peut se faire qu'à vitesse réduite et les quantités appliquées ne sont pas optimisées par une telle technique.

D'autres brevets concernent également des lotions solides ou semi-solides à température ambiante. Le brevet américain N° 3 896 807 décrit une composition émollissante sous la forme d'un solide non collant et non huileux. Cette composition est chauffée ou mélangée à des solvants non aqueux du type acétone, chloroforme trichloroéthylène, xylène, xylol et autres solvants aromatiques, pour être imprégnée sous une forme liquide sur un substrat par exemple en papier. Cette composition nécessite donc, pour être appliquée, soit des moyens de chauffage, soit des solvants pour la plupart inutilisables d'un point de vue toxicologique. Les composants essentiels de cette composition sont une phase huileuse contenant un matériau huileux tel qu'une huile minérale, du petrolatum, de la paraffine, de l'huile végétale et différentes huiles animales, et éventuellement des émollissants tels que l'alcool cétylique, le propylène glycol, la glycérine, le triéthylène glycol, et des cirres, et un agent émulsifiant. Ce type de lotion est intéressant car au contact de l'humidité de la peau, la composition forme une émulsion huile dans eau, qui agit comme émollient.

Une demande internationale de brevet plus récente, WO 95/16824, propose encore une lotion solide ou semi-solide à 20° C, exempte d'eau, mais présentant des contraintes au niveau de son procédé d'application sur la feuille. En effet, ce procédé implique des moyens de chauffage avec tous les problèmes que cela engendre tant sur

le plan du matériel choisi pour l'imprégnation, que sur l'état liquide et stable de la lotion qui doit rester à température relativement constante dans ce procédé d'application.

Certains composés émollients tels que la lanoline présentent des inconvénients liés à leur odeur ou leur effet sur la diminution de l'absorption de la feuille. Le brevet européen N° 0 365 726 tente de remédier à ces problèmes en proposant des lotions comprenant un seul composant soluble dans l'eau : le lauroamphoglycinate, des dérivés homo- ou copolymère ammonium quaternaire, un complexe phospholipidique triquaternaire ou du glucose glutamate.

La demande de brevet français N° 2 538 238 décrit un procédé consistant à faire passer un substrat, par exemple des bandes de papier destinées à former des serviettes d'essuyage, dans une lotion dissoute dans un solvant organique et à évaporer ce solvant. On peut également imprégner jusqu'à pratiquement saturation le substrat, d'une émulsion aqueuse dont les ingrédients seront absorbés par le substrat puis sécher pour éliminer complètement l'eau de l'émulsion. La lotion comprend un composé tensioactif et un corps gras. Les deux variantes de procédé mentionnées précédemment impliquent des étapes ultérieures d'évaporation ou de séchage que l'on préfère éviter dans la fabrication des feuilles en ouate de cellulose.

Certaines lotions, une fois appliquées, modifient les propriétés physiques et mécaniques de la feuille de papier, telles que la capacité d'absorption, la résistance à la traction dans le sens marche et dans le sens travers, etc. Il est particulièrement important pour la feuille en papier imprégnée d'une lotion de garder d'aussi bonnes propriétés de résistance que la même feuille sur laquelle aucune lotion n'aurait été appliquée.

L'invention a pour but de pallier l'ensemble des inconvénients rencontrés lors de l'utilisation de lotions appliquées sur un produit papetier absorbant, aussi bien au niveau du procédé d'application de la lotion sur la surface d'un produit qu'au niveau de l'utilisation du produit dans ces différentes fonctions d'essuyage de la peau.

L'invention a pour but de fournir une composition pour une lotion donnant un toucher particulièrement doux et glissant au papier, limitant les phénomènes d'irritation entraînés par les frottements du produit en papier sur la peau. L'invention a pour autres buts de fournir une composition procurant au papier un toucher plus moelleux et une plus grande souplesse. En outre, ce toucher reste sec, à la différence de certaines lotions qui, une fois imprégnées sur un produit en papier, laissent un toucher gras, un film gras se déposant sur la peau ou sur des lunettes occasionnellement essuyées avec ce type de produit, mouchoir ou serviette à démaquiller.

L'invention a pour but de fournir une composition pour une lotion qui est liquide à une température d'au moins environ 5°C. De préférence, la composition est liquide à une température comprise dans l'intervalle d'environ 10 à environ 40°C.

supprimant ainsi toutes les difficultés d'application des lotions solides ou semi-solides à température ambiante qu'il faut, pour la plupart, chauffer afin de les appliquer sur la surface d'un produit ou d'une feuille en papier.

L'invention a encore pour but d'appliquer en faibles quantités une lotion en surface de produits papetiers.

L'invention a également pour but de fournir un produit papetier absorbant dont au moins une surface a été imprégnée d'une telle lotion, et tous les produits en papier en découlant.

Les propriétés physiques et mécaniques du produit papetier absorbant selon l'invention ainsi traité, ne sont pas substantiellement modifiées, tant son épaisseur que sa capacité d'absorption, ou sa résistance à la traction dans le sens marche et travers. Un produit comportant la lotion peut être avantageusement gaufrée sans que cela présente un quelconque problème.

Dans la description qui suit, on entend par produit papetier absorbant, une feuille comprenant essentiellement des fibres papetières, destinée à la fabrication de produits en papier à usage domestique et sanitaire ou le produit papetier absorbant fini, en tant que tel. Cette feuille en papier peut être une feuille en ouate de cellulose ou tissu ouaté, une feuille en papier absorbant de faible grammage obtenue par exemple par un procédé par soufflage traversant, une feuille ou nappe formée par voie sèche, constituée de fibres papetières liées par un liant thermoplastique tel qu'un latex, ou encore une feuille en papier absorbant constituée de fibres papetières en majeure partie et de fibres synthétiques, ou tout produit papetier équivalent. La feuille peut donc être crêpée ou non et calandree ou non. Elle est formée d'un ou plusieurs plis. D'autres caractéristiques relatives notamment au grammage seront données dans la description qui suit.

L'invention a pour objet une composition pour une lotion adoucissante, liquide à une température d'au moins 5°C, destinée au traitement d'un produit papetier absorbant.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la composition comprend :

a) de 1 à 10 pour cent en poids d'un composant contenant essentiellement un composé ammonium quaternaire,

b) de 5 à 99 pour cent en poids d'un composant aqueux émollissant comprenant comme matière active :

i) un ou plusieurs alcools gras linéaires, saturés, ayant au moins 16 atomes de carbone, et

ii) un ou plusieurs esters cireux ayant au moins au total 24 atomes de carbone, et éventuellement

iii) un ou plusieurs agents émulsifiants non-ioniques et/ou amphotères, et

c) q.s.p. 100 pour cent en poids d'un solvant du type polyol, huile minérale ou leurs mélanges.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le composant aqueux émoullient précité est une dispersion aqueuse.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, le composant aqueux émoullient précité comprend de 15 à 45 pour cent en poids de matières actives et de 55 à 85 pour cent en poids d'eau et de préférence, de 20 à 40 pour cent en poids de matières actives et de 60 à 80 pour cent en poids d'eau.

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, le composant aqueux émoullient précité comprend en poids de matières actives :

i) 35 à 90 % d'alcools gras linéaires saturés ayant de 18 à 24 atomes de carbone,

ii) 1 à 50 % d'esters cireux ayant au total de 24 à 48 atomes de carbone,

iii) 0 à 20 % d'agents émulsifiants non-ioniques et/ou amphotères, et

iv) 0 à 50 % de cire ou huile minérale,

le total des quantités en composants s'élevant à environ 100 % en poids de matières actives.

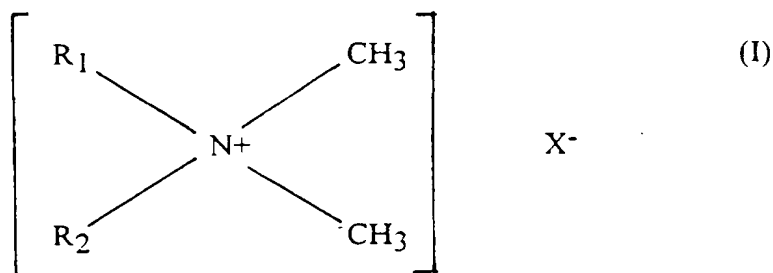
Selon une caractéristique préférée de l'invention, la composition comprend :

a) de 1 à 6 pour cent en poids du composant contenant essentiellement un composé ammonium quaternaire,

b) de 10 à 60 pour cent en poids du composant aqueux émoullient, et

c) q.s.p. 100 pour cent en poids du solvant.

Selon une autre caractéristique préférée de l'invention, le composé ammonium quaternaire précité est un sel de formule (I) suivante :



où  $R_1$  est un groupement aliphatique ayant de préférence de 12 à 18 atomes de carbone,  $R_2$  est un groupement aliphatique ayant de préférence de 12 à 18 atomes de carbone ou un groupement aryle, de préférence benzyle, et X est un halogène du type chlore.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une lotion adoucissante dont la composition est définie ci-dessus, pour le traitement d'un produit papetier absorbant.



Selon une caractéristique essentielle de l'invention, une quantité d'environ 0,30 à environ 20 pour cent en poids sur la base du poids sec du produit, de la lotion dont la composition est définie ci-dessus, est appliquée sur le produit.

Un léger film émollient est ainsi déposé et en partie fixé à la surface du produit, ce qui permet au produit d'être doux et glissant au contact de la peau.

L'invention a aussi pour objet un produit papetier absorbant.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, au moins une surface du produit est imprégnée d'une lotion dont la composition est définie précédemment.

Selon une autre caractéristique essentielle de l'invention, au moins une surface du produit est imprégnée d'une lotion et ce produit comprend :

- des fibres papetières,
- au moins un composé ammonium quaternaire, et
- au moins un alcool gras linéaire, saturé, ayant au moins 16 atomes de carbone, et
- au moins un ester cireux ayant au moins 24 atomes de carbone.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, ce produit est un mouchoir en papier jetable.

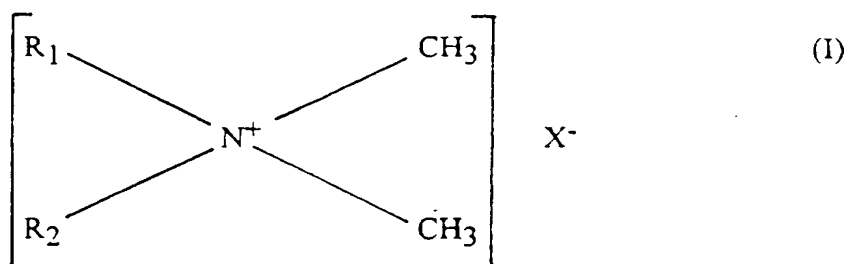
D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit.

Les composants utilisés pour préparer la lotion sont les suivants :

Le composant a) contient essentiellement un composé ammonium quaternaire.

Le composé ammonium quaternaire englobe aussi bien les sels d'ammonium quaternaire que les sels d'esters ammonium quaternaire.

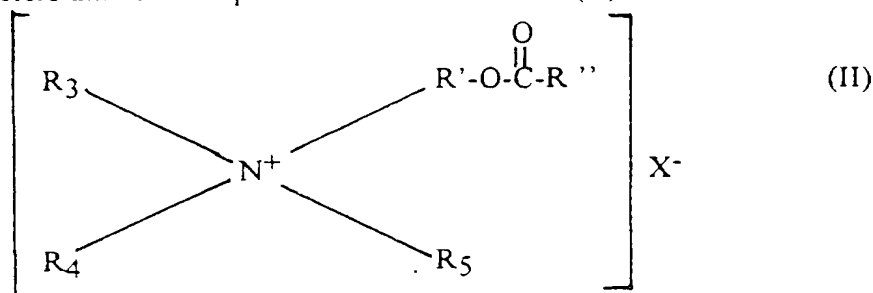
Les sels d'ammonium quaternaire ont la formule (I) suivante :



dans laquelle  $R_1$  est un groupement aliphatique ayant de préférence de 12 à 18 atomes de carbone,  $R_2$  est un groupement aliphatique ayant de préférence de 12 à 18 atomes de carbone ou un groupement aryle, de préférence benzyle, et  $X$  est un halogène du type chlore. Un exemple d'un tel sel est un chlorure de ditallow diméthyl ammonium quaternaire et plus précisément la forme où le groupement tallow-alkyl est hydrogéné. On peut citer par exemple le composé commercialisé sous le nom ARQUAD 2HT-75 par la société AKZO CHEMIE. Ce composé est pâteux à 25°C. On peut également envisager d'utiliser un sel d'ammonium quaternaire répondant à la définition ci-dessus,

qui soit liquide à 25°C. Lorsque, pour un composé ammonium quaternaire,  $R_1$  et  $R_2$  dans la formule ci-dessus sont des groupements aliphatiques ayant de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, le composant a) peut ne contenir que ce composé, seul ou en mélange avec de faibles quantités de propanol. Le composant a) peut aussi contenir un composé ammonium quaternaire qualifié d'essentiel, en mélange avec un alcool gras éthoxylé. Un exemple de ce mélange comprend un chlorure d'alkyl benzyl diméthyl ammonium et un alcool gras éthoxylé.

Les sels d'esters ammonium quaternaire ont la formule (II) suivante :



dans laquelle  $R'$  est un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

$R''$  est un groupement alkyle ayant de 12 à 18 atomes de carbone,

$R_3$  est un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle,

$R_4$  est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement

hydroxy-alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement  $R'-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R''$ ,

$R_5$  est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement

hydroxy-alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement  $R'-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R''$ , et

$X^-$  est un anion, tel qu'un halogénure du type chlorure ou un méthyl sulfate.

Certains de ces composés sont avantageusement biodégradables.

A titre illustratif, on peut citer un sel ayant la formule (II) précédente dans laquelle  $R'$  est un radical éthylène,  $R''$  est un groupement alkyle ayant de 16 à 18 atomes de carbone du type « tallow » ou suif,  $R_3$  est un groupement méthyle,  $R_4$  est

un groupement  $OH-CH_2-CH_2$ ,  $R_5$  est un groupement  $R'-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R''$  où  $R'$  et  $R''$  sont définis ci-dessus, et  $X^-$  est un méthyl sulfate.

Ce composé est encore dénommé di-alkyl ester de méthyl triéthanol ammonium sulfate.

D'autres sels d'esters ammonium quaternaire ayant la formule (II) précédente peuvent être préparés à partir d'acide gras tels que l'acide palmitique et l'acide stéarique.

Le composant a peut contenir un ou plusieurs composés, sels d'ester ammonium quaternaire, seuls ou en mélange avec un alcool gras et/ou un solvant du type dipropylène glycol.

Le composant a) est un agent cationique. Lorsque la lotion est appliquée sur le produit ou la feuille, cet agent a pour fonction dans la composition finale pour la lotion, de se fixer au moyen des charges positives de l'ammonium quaternaire sur les fibres de la feuille, en particulier les fibres disposées à la surface de la feuille. De ce fait, les autres composants de la lotion se trouvent "retenues" en surface de la feuille. Les composés cationiques du type ammonium quaternaire ont également pour fonction d'assouplir le produit ou la feuille lorsqu'ils sont utilisés en quantités appropriées.

Le composant aqueux émollient b) a lui-même la composition suivante. Il est à noter que chacun des constituants essentiels de ce composant sont de nature émolliente.

Le composant i) comprend un ou plusieurs alcools gras linéaires, saturés, ayant au moins 16 atomes de carbone. En général, le composant i) est un mélange d'alcools gras dont la fraction la plus importante (supérieure à 50 pour cent en poids) a des longueurs de chaîne supérieures à 16 atomes de carbone. La majorité des alcools gras a donc une longueur de chaîne se situant au-delà de 16 atomes de carbone, une faible fraction d'alcools gras pouvant se situer en deçà. Plus précisément, le composant a) est un mélange d'alcools gras ayant de 16 à 28 atomes de carbone et de préférence de 18 à 24 atomes de carbone. Encore plus préférentiellement, ces alcools gras linéaires saturés ont de 22 à 24 atomes de carbone. Des exemples d'alcools gras sont l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool arachylique, l'alcool béhénique, l'alcool lignocérique et l'alcool cérylique. De préférence, le composant i) comprend l'alcool béhénique. On choisit les alcools gras d'origine naturelle, végétale ou animale, ce qui permet au composant aqueux émollient b), d'être biodégradable. Les alcools gras sont par exemple préparés à partir d'huile végétale, par transestérification, distillation, hydrogénation des esters obtenus et fractionnement des alcools gras bruts en découlant. Ces alcools gras sont qualifiés de techniques.

Pour l'application de la lotion en surface des produits papetiers, la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool gras est essentielle pour la lotion. En effet, une longueur de chaîne suffisamment importante permettrait à ce type de molécule de rester en surface du produit papetier, par exemple une feuille de papier, et de ne pas pénétrer ou migrer à l'intérieur de ce produit.

Le composant ii) comporte un ou plusieurs esters cireux ayant au total au moins 24 atomes de carbone. Il s'agit ici également d'un mélange d'esters cireux dont la fraction la plus importante a des longueurs de chaîne supérieures à 24. De préférence, les esters cireux ont au total de 24 à 48 atomes de carbone, et sont linéaires et saturés. Plus préférentiellement, les esters cireux ont au moins au total 28 atomes de carbone.

La saturation des esters permet de limiter les problèmes d'odeur liés à certains composés esters. Les esters cireux peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

Ils sont de préférence d'origine synthétique et dérivés d'acides gras linéaires, saturés, ayant de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence de 10 à 24 atomes de carbone et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone, et d'alcools gras linéaires, saturés, ayant de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence de 10 à 24 atomes de carbone et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone.

Ces esters cireux peuvent donc être préparés à partir d'un acide gras de longue chaîne avec un alcool gras de plus courte chaîne ou vice-versa. Les longueurs de chaîne pour l'alcool et l'acide gras peuvent encore être identiques à la condition que l'ester ait au total au moins 24 atomes de carbone. De préférence, ces esters sont issus d'un acide gras et d'un alcool gras de longueur de chaîne similaire, relativement longue : supérieure à 14.

Des exemples d'esters cireux sont les esters des acides laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique avec les alcools laurique, myristique, cétylique, stéarylique, arachylique, béhénique. On peut citer par exemple le stéarate de décyle, le laurate de stéaryle et le béhénilate de béhényle. On utilise de préférence le stéarate de cétyle.

Le composant iii) comprend un ou plusieurs agents émulsifiants permettant de former une dispersion des composants i) et ii) dans l'eau.

De préférence, le composant iii) est constitué d'un ou plusieurs agents émulsifiants non-ioniques et/ou amphotères. Il s'agit de combinaisons d'agents de surface non ioniques et/ou amphotères qui se distinguent par une partie lipophile, linéaire, alkyle, alkylène, alkylaryle et au minimum d'un groupe hydrophile. Cette fonction hydrophile peut être aussi bien un groupe ionique que non ionique.

Les agents émulsifiants non ioniques contiennent en tant que groupes hydrophiles, un groupe polyol, un groupe polyalkylèneglycoléther ou une combinaison de polyols et de groupes polyglycoléther.

On donnera la préférence aux agents émulsifiants type H/E (huile dans l'eau) qui contiennent au minimum un des composés sélectionnés dans le groupe consistant en :

c1 : dérivés d'alcool linéaire en C8 - C24, acide gras en C12 - C22, alkyl C8 - C15 phénol, ou alkyl polyol, avec 2 à 50 moles d'oxyde d'éthylène et/ou 0 à 5 moles d'oxyde de propylène,

c2 : mono ou diester d'acides gras saturés et insaturés en C6 - C22 et de glycérol ou de sorbitol, éthoxylés ou non,

c3 : mono et oligoglucoside d'alkyl en C8 - C22 ou leurs analogues éthoxylés,

c4 : huile de ricin et huile de ricin hydrogénée avec 15 à 60 moles d'oxyde d'éthylène,

c5 : polyols, en particulier ester de polyglycérol, comme par exemple polyricinoléate de polyglycérol, ou poly-12-hydroxystéarate de polyglycérol, et/ou les mélanges de ces composés.

Les agents émulsifiants amphotères sont du type bétaine, tels que les dérivés d'imidazoline ou d'acides aminés de C2 à C18.

On peut utiliser comme agents émulsifiants amphotères, des dérivés de composés du type :

- N-alkyl-N,N-diméthyl glycinate d'ammonium, comme par exemple le diméthyl glycinate d'ammonium d'acide gras de coprah,
- N-acyl-aminopropyl-N, N-diméthyl-glycinate d'ammonium,
- 2-alkyl-3-carboxylméthyl-3-hydroxyéthylimidazoline où la chaîne alkyl comprend de 8 à 18 atomes de carbone, et
- cocosacylaminoéthylhydroxyéthylcarboxyméthylglycinate.

On pourra utiliser notamment les dérivés d'amides d'acides gras connus sous la désignation CFTA cocamidopropylbétaine.

On peut utiliser des agents émulsifiants amphotères dérivés d'un groupe -alkyl- en C8 - C18 ou -acyl- et dont la molécule contient au moins un groupement amine libre et une fonction -COOH- ou -SO<sub>3</sub>H-, par exemple des dérivés d'acides aminés de C2 à C18, tels que la N-alkylglycine, le N-alkylaminopropionate, le N-alkylsarcosinate et le N-alkyliminodipropionate.

On préférera les agents émulsifiants amphotères tels que les N-cocoalkylamino-propionates, les cocoacylaminoéthylaminopropionates et les acylsarcosinates en C12 - C18.

Le composant iii) devient facultatif si on veut réaliser, par exemple par des moyens mécaniques, une dispersion des composants i) et iii) dans l'eau.

Les alcools gras, esters cireux et agents émulsifiants sont choisis de manière à ne pas engendrer de problème d'odeur au niveau de la composition de la lotion.

D'autres composants émollients secondaires (alcools gras et esters de plus courte chaîne, etc.) peuvent être envisagés en plus à condition qu'ils ne modifient pas les propriétés du composant aqueux émollient.

Le composant aqueux émollient b) comprend, en poids de matières actives, de 35 à 90 % du composant i), de 1 à 50 % du composant ii) et de 0 à 20 % du composant iii), et de 0 à 50 % de cire ou huile minérale iv), le total des quantités des composants i), ii), iii) et iv) s'élevant à environ 100 %. De préférence, on utilise de 1 à 7 et plus préférentiellement de 1,5 à 5 % en poids de matières actives d'agent émulsifiant iii).

Le composant émollient b) de la lotion est aqueux sous forme de dispersion ou suspension. De préférence, il est sous la forme d'une dispersion. On entend par dispersion au sens large, un mélange d'une phase liquide ou solide sous forme de

globules ou particules dans une autre phase liquide servant de véhicule. Le composant émollient comprend de 1 à 50 % en poids de matières actives. Plus précisément, il comprend entre environ 15 à environ 45 pour cent en poids de matières actives et entre environ 55 à 85 pour cent en poids d'eau, et de préférence entre environ 20 et environ 40 pour cent en poids de matières actives et entre environ 60 et environ 80 pour cent en poids d'eau. Une partie de l'eau peut être substituée par une huile ou cire d'origine minérale, telle que de l'huile ou cire de paraffine. La concentration en huile ou cire d'origine minérale iv) dans le composant aqueux émollient, est alors d'environ 1 à 10 pour cent en poids de matières actives. Pour le traitement des produits papetiers absorbants, on préférera un composant émollient contenant peu d'eau en quantité.

Quelle que soit la composition du composant émollient b) défini dans la description qui précède, son état est liquide à une température d'au moins 5°C. De préférence, le composant émollient est liquide à température ambiante, c'est-à-dire entre environ 10 et environ 40°C.

Le composant aqueux émollient est biodégradable.

La dispersion aqueuse est préparée dans une cuve munie d'un dispositif de mélange, d'un système de refroidissement et d'un échangeur de température. Le mélange ainsi obtenu passe dans un homogénéisateur. La dispersion est stable chimiquement et physiquement. Elle est homogène. Elle ne se sépare et n'épaissit quasiment pas. La dispersion est un agent émollient pour la peau. Un composé du type alkyl ester d'acide gras en tant que tel est connu pour avoir comme fonction de lubrifier la peau et d'éviter les pertes par évaporation de l'humidité contenue dans la peau afin d'empêcher tout dessèchement de la peau. Un composé du type alcool gras est quant à lui connu pour avoir comme fonction d'adoucir et de rendre lisse la surface de la peau.

Des exemples plus précis du composant aqueux émollient sont donnés ci-après.

COMPOSANT 1	COMPOSANT 2
a) Alcools gras linéaires, saturés C18-C24	a) Alcools gras linéaires, saturés C18-C22
b) Esters cireux linéaires, saturés C32	b) Esters cireux linéaires, saturés C28
c) Agent émulsifiant : alcools gras éthoxylés	c) Agent émulsifiant : alcools gras éthoxylés

Le composant c) est un solvant du type polyol, huile minérale ou leurs mélanges. Par polyol, on entend ici par exemple un propylène glycol, un dipropylène glycol ou tout composé équivalent. L'huile minérale est du type huile de vaseline blanche, par exemple les huiles minérales commercialisées sous le nom MARCOL ou PRIMOL par la société ESSO.

D'autres additifs secondaires peuvent, le cas échéant, être ajoutés à la composition de la lotion. Il s'agit d'agents classiquement utilisés pour les lotions, les crèmes ou tout produit émollient. On peut citer, par exemple, des épaississants, des parfums, du menthol, de l'eucalyptus, du niaouli, ou encore des composés bactéricides, virucides, etc. Ces agents sont ajoutés à la lotion dans des quantités appropriées.

Des composants ayant des propriétés calmantes ou cicatrisantes pour les irritations de la peau, notamment du nez, peuvent être incorporés dans la lotion. Des exemples de tels composants sont l'allantoïne et certains extraits végétaux.

La préparation de la lotion se fait par mélange sous agitation, des composants a), b) et c).

La composition de la lotion, dans le cas où l'ensemble des trois constituants est présent, comprend de 1 à 10 pour cent en poids du composant a) contenant essentiellement le composé ammonium quaternaire, de 5 à 99 pour cent en poids du composant aqueux émollient b) et q.s.p. 100 pour cent en poids du solvant c).

De préférence, elle comprend de 1 à 6 pour cent en poids du composant a), de 10 à 60 pour cent en poids du composant aqueux émollient b) et q.s.p. 100 pour cent en poids du solvant c).

Une autre composition pour la lotion peut comprendre le composant aqueux émollient b) et un composant c) à titre de solvant, les composants b) et c) sont alors simplement mélangés, le composant b) étant dispersé dans le composant ou solvant c). Ce type de lotion comprend de 5 à 100 pour cent en poids du composant aqueux émollient b) et q.s.p. 100 pour cent en poids du composant c).

Quelle que soit la composition de la lotion définie dans la description qui précède, son état est liquide à une température d'au moins 5°C. De préférence, la composition est liquide à température ambiante, c'est-à-dire entre environ 10 et environ 40°C, ce qui va permettre de l'appliquer directement sur un produit en papier absorbant, par des moyens classiques. Elle est de plus stable et homogène. Aucune séparation des phases ou phénomène de décantation n'apparaît. Sa viscosité est appropriée pour être appliquée par des moyens classiques : pulvérisation, enduction, etc, sur la surface d'un produit en papier absorbant. Elle peut être préparée à l'avance avant d'être appliquée sur le produit ou la feuille, ce qui évite des installations pour sa préparation sur le site industriel où a lieu l'application de la lotion sur le produit.

La composition de la lotion ainsi formulée appliquée sur un produit papetier absorbant, adoucit en surface ce produit. La lotion a pour principal effet, d'une part, de donner au papier un toucher doux et glissant tout en restant sec et, d'autre part, d'adoucir la surface de la peau au contact de ce papier. Dans le cas par exemple des mouchoirs en papier, la composition adoucissante et émolliente confère un toucher notablement doux aux mouchoirs et permet de diminuer nettement les phénomènes

d'irritation rencontrés chez les personnes se mouchant fréquemment avec des mouchoirs classiques.

On décrira ci-après plus en détails l'application de la lotion aux produits papetiers et plus particulièrement à une feuille en ouate de cellulose qui sera transformée pour la fabrication de mouchoirs en papier. Les produits papetiers peuvent être, en totalité ou partiellement, traités ou imprégnés par la lotion.

La feuille en ouate de cellulose destinée à être traitée, est obtenue par tout procédé classique de fabrication d'ouate de cellulose. Les pâtes utilisées sont classiques. Elles peuvent être des pâtes vierges du type chimique et/ou CTMP chimicothermomécaniques blanchies, de feuillus et/ou de résineux, des pâtes désencrées de feuillus et/ou de résineux ou leurs mélanges. La composition de fabrication ou suspension aqueuse de fibres comprend par exemple un mélange de 60 % de pâte chimique blanchie de résineux et 40 % de pâte chimique blanchie d'eucalyptus. Dans le cas d'une utilisation de fibres recyclées, la composition de fabrication comprend par exemple de 50 à 95 % en poids de pâte désencrée.

La feuille en ouate de cellulose destinée à être traitée, est obtenue par tout procédé classique de fabrication d'ouate de cellulose. On peut incorporer comme additif dans la phase humide de fabrication de la feuille, un agent résistant humide. La feuille est crêpée ou non. Dans une application pour les mouchoirs, la feuille peut être calandree ou non. Elle peut également être stratifiée ou non. Les strates ou couches peuvent être de composition fibreuse et/ou chimique identique ou différente. La feuille est composée d'un ou plusieurs plis, et de préférence de deux ou trois plis.

Un mode de réalisation préféré de la fabrication des mouchoirs consiste à fabriquer un mouchoir comprenant trois plis de nature ou composition différente. Le pli central a une composition fibreuse essentiellement à base de fibres longues, par exemple des pâtes à base de fibres de résineux, de préférence pins et épicéas. On incorpore dans la composition de fabrication de ce pli, un additif résistant humide. Si cet additif est déjà présent dans une certaine quantité dans chacun des deux autres plis, on incorpore une quantité plus importante de celui-ci dans le pli central. Cet additif est par exemple une résine résistante humide du type polyamide épichlorhydrine, commercialisée sous le nom KYMENE SLX par la société HERCULES. Les deux autres plis sont placés de part et d'autre du pli central et forment les surfaces de la feuille. Ils ont une composition fibreuse essentiellement à base de fibres courtes, par exemple des pâtes à base de fibres d'eucalyptus. Ces plis comprennent un adoucissant ou déliant. La feuille ainsi constituée présente une très bonne résistance humide et donc une bonne solidité du fait en particulier de la composition du pli central. Par ailleurs, elle offre une douceur de surface améliorée par le choix de la composition fibreuse et chimique des deux autres plis externes.



Le grammage de la feuille varie dans l'intervalle allant d'environ 12 à 65 g/m<sup>2</sup>. Pour un mouchoir de type facial correspondant aux mouchoirs en boîte dans le commerce, le grammage est d'environ 30 à 45 g/m<sup>2</sup>, et pour un mouchoir plié et conditionné en étui, le grammage est d'environ de 35 à 65 g/m<sup>2</sup>.

La lotion est appliquée sur au moins une face d'une feuille en ouate de cellulose à l'état sec et de préférence sur les deux faces externes de la feuille. Ce traitement peut être effectué à plusieurs stades de la fabrication de la feuille, dès que celle-ci a été séchée. Sur une machine à papier classique, il peut avoir lieu directement après l'étape de séchage de la feuille sur le cylindre Yankee, une fois que la feuille est crêpée ou après l'étape de séchage par soufflage traversant pour un autre procédé de fabrication. A ce stade, un seul pli est traité sur une seule face. Le traitement peut encore avoir lieu à l'étape de rebobinage, lorsque plusieurs plis sont associés pour former la feuille. Une ou les deux faces externes de la feuille sont traitées, successivement ou simultanément. L'application de la lotion peut aussi être réalisée dans la phase de transformation de la feuille en produit fini, papier toilette, mouchoir, etc. Dans le cas de la fabrication des mouchoirs, les deux faces de la feuille sont traitées par exemple juste avant l'étape de gaufrage des bords délimitant un mouchoir, étape qui a lieu avant les étapes de découpe et de pliage du mouchoir (un procédé de gaufrage des bords est décrit dans le brevet français n° 2 698 314) ou encore par exemple après gaufrage et association des plis. Le produit peut n'être gaufré que sur une seule de ses faces. Il peut l'être encore sur tout ou partie de ses surfaces. Toute transformation autre qu'un gaufrage et destinée à donner un aspect ou un motif spécifique à la feuille de papier peut aussi être envisagée. Un traitement par lotion du produit fini en papier absorbant, peut également être prévu. On a observé de manière surprenante que les surfaces d'une feuille, traitées et donc imprégnées de la lotion à quel que niveau que ce soit du procédé de fabrication ou de transformation de la feuille (après séchage de cette dernière), se gaufraient sans problème. Ceci est un avantage par rapport à des lotions de l'art antérieur, en particulier certaines lotions présentant un toucher gras, qui ne pouvaient pas être appliquées sur des surfaces du papier qui allaient être gaufrées par la suite, empêchant le gaufrage de s'effectuer sur le papier.

La lotion est appliquée sur le produit ou la feuille dans une quantité allant d'environ 0,30 à environ 20 et de préférence d'environ 0,65 à environ 15 pour cent en poids (poids de la composition aqueuse) sur la base du poids sec du produit (avant application de la lotion). De préférence, elle est appliquée dans une quantité allant d'environ 1 à environ 10 pour cent en poids de fibres sèches. Cela revient à appliquer sur chaque face du produit ou de la feuille, une quantité variant d'environ 0,3 g/m<sup>2</sup> à environ 3 g/m<sup>2</sup>.

Plus préférentiellement, en optimisant les quantités de lotion utilisées et la douceur de surface du papier recherchée, on applique des quantités de lotion

inférieures à environ 2 % en poids de matières actives sur la base du poids sec du produit. Le produit fini ainsi traité comprend alors une quantité inférieure à 2 % en poids de matières actives de lotion, sur la base du poids sec du produit papetier absorbant.

De manière générale, on obtient une douceur de surface nettement améliorée en sélectionnant, pour la composition de la lotion, au moins un ester cireux ayant au total de 24 à 48 atomes de carbone et en l'incorporant dans la composition dans une quantité suffisante de manière à ce qu'au moins 3 % en poids de matières actives de cet ester, sur la surface du poids sec du produit papetier absorbant, se retrouvent en surface du produit papetier absorbant.

La lotion peut être appliquée par différents moyens tels que la pulvérisation, l'enduction, l'impression comme la flexographie, ou tout autre technique permettant de déposer en surface de la feuille, la lotion.

La pulvérisation est effectuée par un système de buses classiques, des gouttelettes de la lotion sont projetées sur une face externe de la feuille. Elle est aussi réalisée par des dispositifs à mélange d'air ou sans air et sous basse pression ou encore au moyen de rotors. Ce procédé est simple d'application et la feuille n'est pas en contact avec le dispositif d'application. Avec une application par pulvérisation, on a remarqué qu'en traitant les deux faces externes d'une feuille comprenant trois plis, la lotion pénétrait en partie à l'intérieur de la feuille au niveau du pli interne. Suivant cette technique, on applique des quantités d'environ  $1,5 \text{ g/m}^2$  à  $3 \text{ g/m}^2$  par face.

L'enduction se fait au moyen d'un cylindre tramé sur lequel est déposée la lotion. Le cylindre est mis en contact avec une face de la feuille. Les deux faces de la feuille peuvent être traitées simultanément, un cylindre par face. La lotion peut être déposée sur toute la surface du cylindre ou partiellement, par exemple sous forme de bandes. On pourrait également envisager de déposer des quantités variables de lotion sur des parties de surface du cylindre et par voie de conséquence sur la face de la feuille. En utilisant ce procédé d'enduction, on a remarqué que la lotion ne pénétrait pas à l'intérieur de la feuille comprenant trois plis, au niveau du pli interne, et restait bien localisée en surface de la feuille. De ce fait, on a pu réduire avantageusement les quantités appliquées de la lotion selon l'invention, sur chaque face de la feuille. Les quantités appliquées par la technique d'enduction varient dans l'intervalle allant d'environ  $0,3 \text{ g/m}^2$  à environ  $2 \text{ g/m}^2$  par face et de préférence d'environ  $0,5 \text{ g/m}^2$  à environ  $1,5 \text{ g/m}^2$  par face. D'autres techniques d'enduction appropriées sont envisageables.

Des essais sur machine pilote ont été effectués en utilisant différentes compositions pour la lotion. Une feuille comprenant trois plis est traitée sur les deux faces. Le traitement se fait soit par pulvérisation par un dispositif muni de rotors, soit au moyen d'un cylindre d'enduction.

Témoin 0

Une feuille en ouate de cellulose comprenant trois plis de 18 g/m<sup>2</sup> chacun, est transformée en mouchoirs découpés, dont les bords sont collés et gaufrés suivant le procédé décrit dans le brevet français N° 2 698 314.

Exemple 1

On utilise une composition comprenant 100 pour cent en poids du composant aqueux émollit, correspondant à la lotion A dont la composition est la suivante.

Lotion A (dispersion)

i) Alcools gras linéaires, saturés C18-C24
ii) Esters cireux linéaires, saturés C32
iii) Agent émulsifiant alcools gras éthoxylés

Cette lotion est appliquée sur une feuille en ouate de cellulose par le dispositif de pulvérisation muni de rotors, sur la machine pilote. La feuille en ouate de cellulose à l'état sec, destinée à être traitée, comprend trois plis de 17 g/m<sup>2</sup> chacun et est calandree. La lotion est appliquée dans une quantité de 2,5 g/m<sup>2</sup> par face. La feuille ainsi traitée au moyen de la lotion A, est ensuite transformée en mouchoir suivant le procédé décrit dans le brevet français N° 2 698 314.

La même feuille qui n'a pas été traitée par la lotion, sera également transformée en mouchoir selon le procédé mentionné ci-dessus et servira de témoin 1.

Exemple 2

La composition de la lotion A de l'exemple 1 est appliquée sur une feuille calandree comprenant trois plis de 20,5 g/m<sup>2</sup> chacun. Le traitement se fait au moyen d'un cylindre d'enduction. On applique une quantité de 0,6 g/m<sup>2</sup> sur chaque face de la feuille si bien que la quantité totale appliquée est relativement faible, ce qui est particulièrement avantageux. La feuille ainsi traitée au moyen de la lotion A est ensuite transformée en mouchoir suivant le procédé décrit dans le brevet français N° 2 698 314.

La même feuille qui n'a pas été traitée par la lotion, sera également transformée en mouchoir selon le procédé mentionné ci-dessus et servira de témoin 2.

Exemple 3

On prépare une lotion B à base des trois composants a), b) et c). La composition de cette lotion B comprend :

Lotion B

	% en poids
a) chlorure de ditallow diméthyl amonium quaternaire (ARQUAD 2 HT - 75)	4 %
b) Composant aqueux émollient i) Alcools gras linéaires, saturés C18-C24 ii) Esters cireux linéaires, saturés C32 iii) Agent émulsifiant : alcools gras éthoxylés	20 %
c) propylène glycol	76 %

La lotion B est appliquée par le dispositif de pulvérisation muni de rotors. La feuille en ouate de cellulose destinée à être traitée comprend trois plis de 18 g/m<sup>2</sup> chacun et est calandree. La quantité appliquée sur chaque face est de 2,5 g/m<sup>2</sup>. La feuille ainsi traitée au moyen de la lotion B est ensuite transformée en mouchoir suivant le procédé décrit dans le brevet français N° 2 698 314.

La même feuille qui n'a pas été traitée par la lotion, sera également transformée en mouchoir selon le procédé mentionné ci-dessus et servira de témoin 3.

Exemple 4

Une lotion C est préparée. Sa composition est la suivante :

Lotion C

	% en poids
a) chlorure de ditallow diméthyl amonium quaternaire (ARQUAD 2 HT - 75)	4 %
b) Composant aqueux émollient i) Alcools gras linéaires, saturés C18-C24 ii) Esters cireux linéaires, saturés C32 iii) Agent émulsifiant : alcools gras éthoxylés	40 %
c) propylène glycol	56 %

Elle est appliquée sur la feuille de papier au moyen d'un cylindre d'enduction. La feuille en ouate de cellulose qui va être traitée comprend trois plis de 20,5 g/m<sup>2</sup> chacune et est calandree. La quantité appliquée est de 0,6 g/m<sup>2</sup>. La feuille ainsi traitée au moyen de la lotion C est ensuite transformée en mouchoir suivant le procédé décrit dans le brevet français N° 2 698 314.

La même feuille qui n'a pas été traitée par la lotion, correspond au témoin 2.

### Exemple 5

La composition de la lotion C est utilisée pour traiter une feuille similaire à celle de l'exemple 4 sur la machine pilote par enduction. Seule la quantité de lotion appliquée varie. La quantité par face est ici de  $1,3 \text{ g/m}^2$ . La feuille ainsi traitée au moyen de la lotion C est ensuite transformée en mouchoir suivant le procédé décrit dans le brevet français N° 2 698 314.

La même feuille qui n'a pas été traitée par la lotion, correspond au témoin 2.

Les mouchoirs issus des exemples 1 à 5, et les mouchoirs témoins ont fait l'objet de tests sensoriels réalisés sur 40 personnes.

Une série de test a été effectuée sur les paramètres de douceur, de souplesse et d'épaisseur. La personne qui teste le produit, choisit un qualificatif sur une échelle verbale. La méthode consiste à attribuer des notes à cette échelle verbale suivant le tableau de correspondance ci-après, en comparant pour un paramètre donné, d'une part, un des mouchoirs d'un exemple 1 à 5, et, d'autre part, le mouchoir témoin correspondant 1 à 5, avec le même témoin 0 :

#### Echelle verbale/Note

nettement moins	: -3
moins	: -2
probablement moins	: -1
pas de différence	: 0
probablement plus	: +1
plus	: +2
nettement plus	: +3

On multiplie le nombre de personnes ayant choisi un qualificatif donné par la note correspondant à ce qualificatif. Puis on fait la somme des points obtenus que l'on divise par le nombre total de personnes pour obtenir une note moyenne. Cette note moyenne située entre -3 et +3, donne le résultat du test. Les résultats sont rapportés dans le tableau I qui suit. Il faut remarquer que les témoins 1 à 5 sans lotion présentent déjà un niveau assez élevé de douceur, propre au procédé particulier de fabrication de la feuille en ouate de cellulose. C'est donc par rapport à un niveau reconnu comme bon, que la douceur des mouchoirs imprégnés de la lotion selon l'invention, s'apprécie.

TABLEAU I

	DOUCEUR	SOUPLESSE	EPAISSEUR
Témoin 1	+ 0,15	- 0,6	- 0,6
Exemple 1	+ 1,2	+ 0,2	- 0,45
Témoin 2	+ 0,35	- 0,3	- 0,15
Exemple 2	+ 1,15	+ 0,1	- 0,25
Témoin 3	+ 1	- 0,45	- 0,25
Exemple 3	+ 1,65	- 0,35	- 0,25
Témoin 2	+ 0,55	- 0,35	- 0,1
Exemple 4	+ 1,45	- 0,15	0
Témoin 2	+ 0,75	- 0,35	- 0,2
Exemple 5	+ 2	+0,05	+ 0,1

La significativité des résultats est calculée par la méthode du  $\chi^2$ .

Les résultats de l'exemple 1 et du témoin 1 sont significatifs à 1 % concernant la souplesse et la douceur. Le résultat concernant l'épaisseur pour le témoin 1 est significatif à 1 %, le résultat concernant l'épaisseur de l'exemple 1 est significatif à 5 %.

Les résultats de l'exemple 3 et du témoin 3 sont significatifs à 1 % pour la douceur.

Il n'y a aucune significativité au niveau des résultats sur la souplesse et l'épaisseur concernant les exemples 2, 4 et 5 et leur témoin 2 respectif.

Par contre, pour les mêmes exemples 2, 4 et 5 et témoin 2 respectif, les résultats sont significatifs à 1 % concernant la douceur.

Nous ne discuterons que les paramètres dont les résultats sont significatifs. L'épaisseur est perçue comme n'étant pratiquement pas modifiée.

La souplesse lorsque les résultats sont significatifs, est améliorée.

Enfin, pour quasiment l'ensemble des résultats significatifs des exemples 1 à 5, les mouchoirs sont perçus comme étant probablement plus à plus doux (selon l'échelle verbale) par rapport au mouchoir témoin 0 déjà d'une qualité douce.

La différence entre l'exemple et son témoin permet d'évaluer l'influence seule de l'application de la lotion sur la feuille en éliminant l'influence de la feuille et de sa fabrication.

Les meilleurs résultats (différence entre l'exemple 1 et son témoin) au niveau de la douceur ressortent pour les exemples 5 et 1, correspondant respectivement à la lotion C appliquée par enduction, dans une quantité de 1,3 g/m<sup>2</sup> par face et à la lotion A appliquée par pulvérisation, dans une quantité de 2,5 g/m<sup>2</sup> par face.

Relativement à la quantité appliquée, ce sont les résultats des mouchoirs des exemples 5, 4 et 2 (différence entre l'exemple et son témoin) qui sont les plus intéressants, c'est-à-dire pour les exemples 5 et 4, de la lotion C appliquée par

enduction dans une quantité de 0,6 et 1,3 g/m<sup>2</sup> par face et pour l'exemple 2, de la lotion A appliquée par enduction dans une quantité de 0,6 g/m<sup>2</sup> par face.

Une hiérarchisation de certains mouchoirs sur le paramètre de douceur et sur la préférence globale sur l'ensemble des paramètres de douceur, souplesse et épaisseur, a également été effectuée. La méthode utilisée pour réaliser cette hiérarchisation est celle du rang moyen. Les résultats sont rapportés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

	PREFERENCE DOUCEUR	PREFERENCE GLOBALE
Exemple 2	2,2	2,5
Exemple 4	2,3	2
Exemple 5	1,5	1,5

Les mouchoirs des exemples 2, 4 et 5 illustrent le procédé d'application par enduction.

Le mouchoir de l'exemple 5 ressort nettement en première position, par ordre de préférence, aussi bien sur le plan de la douceur que sur l'ensemble des paramètres.

Les mouchoirs des exemples 2 et 4 sont quasiment ex aequo en seconde position pour le paramètre de douceur.

Le mouchoir de l'exemple 4 vient en seconde position pour la préférence globale et le mouchoir de l'exemple 2 est en troisième position.

Par conséquent, la lotion C (exemples 4 et 5) est généralement préférée par rapport à la lotion A (exemple 2) et plus nettement lorsqu'elle est appliquée en ce qui concerne le procédé d'enduction, dans une quantité de 1,3 g/m<sup>2</sup> par face.

Concernant les propriétés physiques et mécaniques des mouchoirs ainsi imprégnés, on a mesuré les résistances sèches en sens marche (SM) et en sens travers (ST), l'allongement en sens marche (SM) et les résistances humides en sens marche (SM) et en sens travers (ST).

Les résultats pour les exemples 4 et 5 sont rapportés dans le Tableau III qui suit.

TABLEAU III

	RESISTANCES SECHES			RESISTANCES HUMIDES	
	SM	ST	ALLONGEMENT SM	SM	ST
Exemple 4 / Témoin 2	0 %	5 %	0 %	- 1 %	- 5 %
Exemple 5 / Témoin 2	0 %	0 %	0 %	- 8 %	3 %

Les propriétés illustrées par les résultats du Tableau III ne sont donc pas modifiées de manière substantielle. Elles sont aussi bonnes que celles du témoin (une différence de 5 à 8 % n'étant pas significative pour les résistances humides en particulier). Ceci est un avantage appréciable.

Les propriétés d'absorption telles que la capacité d'absorption ont également été mesurées pour les mouchoirs de l'ensemble des exemples. On s'attendait à une perte importante de ces propriétés d'absorption. Or, il s'avère que cette perte est tout à fait faible.

Le traitement des produits en papier absorbant par les lotions selon l'invention n'a donc pas de conséquences négatives sur les propriétés physiques et mécaniques du produit.



## REVENDICATIONS

1) Composition pour une lotion adoucissante, liquide à une température d'au moins environ 5°C, destinée au traitement d'un produit papetier absorbant, caractérisée en ce qu'elle comprend :

a) de 1 à 10 pour cent en poids d'un composant contenant essentiellement un composé ammonium quaternaire,

b) de 5 à 99 pour cent en poids d'un composant aqueux émollient comprenant comme matière active :

i) un ou plusieurs alcools gras linéaires, saturés, ayant au moins 16 atomes de carbone, et

ii) un ou plusieurs esters cireux ayant au total au moins 24 atomes de carbone, et éventuellement

iii) un ou plusieurs agents émulsifiants non-ioniques et/ou amphotères, et

c) q.s.p 100 pour cent en poids d'un solvant du type polyol, huile minérale ou leurs mélanges.

2) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant aqueux émollient précité est une dispersion aqueuse.

3) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les alcools gras précités i) ont de 16 à 28 atomes de carbone, et le ou les esters cireux précités ii) ont de 24 à 48 atomes de carbone.

4) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les esters cireux précités ii) sont notamment synthétiques et sont dérivés d'acides gras linéaires, saturés, ayant de 6 à 24 atomes de carbone et d'alcools gras linéaires, saturés, ayant de 6 à 24 atomes de carbone.

5) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant aqueux émollient précité comprend de 1 à 50 % en poids de matières actives.

6) Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le composant aqueux émollient précité comprend de 15 à 45 pour cent en poids de matières actives et de 55 à 85 pour cent en poids d'eau et de préférence, de 20 à 40 pour cent en poids de matières actives et de 60 à 80 pour cent en poids d'eau.

7) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant aqueux émollient précité comprend en poids de matières actives :

i) 35 à 90 % d'alcools gras linéaires saturés ayant de 18 à 24 atomes de carbone,

ii) 1 à 50 % d'esters cireux ayant au total de 24 à 48 atomes de carbone,

iii) 0 à 20 % d'agents émulsifiants non-ioniques et/ou amphotères, et

iv) 0 à 50 % de cire ou huile minérale,

le total des quantités en composants s'élevant à 100 % en poids de matières actives.

8) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant aqueux émoullient précité comprend l'alcool béhénique comme alcool gras i).

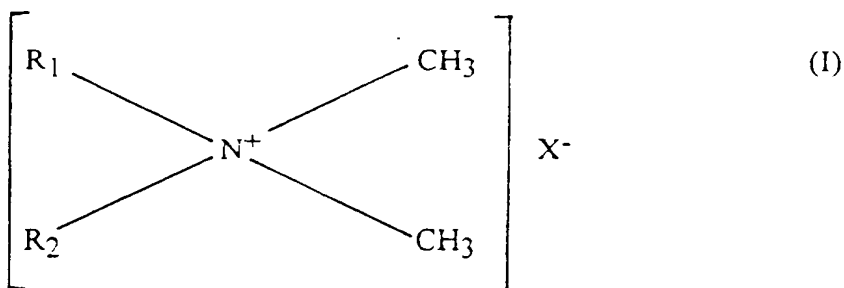
9) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

a) de 1 à 6 pour cent en poids du composant contenant essentiellement un composé ammonium quaternaire,

b) de 10 à 60 pour cent en poids du composant aqueux émoullient précité, et

c) q.s.p 100 pour cent en poids du solvant précité.

10) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé ammonium quaternaire précité est un sel de formule (I) suivante :

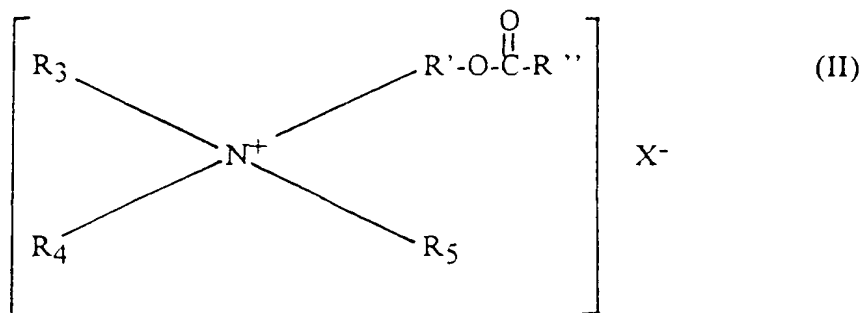


où  $R_1$  est un groupement aliphatique ayant de préférence de 12 à 18 atomes de carbone,  $R_2$  est un groupement aliphatique ayant de préférence de 12 à 18 atomes de carbone ou un groupement aryle, de préférence benzyle, et X est un halogène du type chlore.

11) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant a) est un chlorure de ditallow diméthyl ammonium.

12) Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le composant a) est un mélange comprenant un chlorure d'alkyl benzyl diméthyl ammonium et un alcool gras éthoxylé.

13) Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composé ammonium quaternaire précité est un mono-, di- ou tri-esters ammonium quaternaire de formule (II) suivante :



dans laquelle R' est un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

R'' est un groupement alkyle ayant de 12 à 18 atomes de carbone,

R<sub>3</sub> est un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle,

R<sub>4</sub> est un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxy-alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement R'-O-C(=O)-R'', et

R<sub>5</sub> un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxy-alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement R'-O-C(=O)-R'', et

X' est un anion, tel qu'un halogénure du type chlorure ou un méthyl sulfate.

14) Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que R' est un groupement éthylène, R'' est un groupement alkyle ayant de 16 à 18 atomes de carbone du type tallow, R<sub>3</sub> est un groupement méthyle, R<sub>4</sub> est un groupement

hydroxy-éthylène, R<sub>5</sub> est un groupement R'-O-C(=O)-R'', et X' est un méthyl sulfate.

15) Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le solvant précité est un propylène glycol ou un dipropylène glycol.

16) Utilisation d'une lotion adoucissante pour le traitement d'un produit papetier absorbant, caractérisée en ce que la composition de ladite lotion est définie selon l'une des revendications 1 à 15 et en ce qu'une quantité d'environ 0,30 à environ 20 pour cent en poids sur la base du poids sec du produit précité, de ladite lotion, est appliquée sur le produit.

17) Utilisation selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'une quantité d'environ 1 à environ 10 pour cent en poids, sur la base du poids sec du produit précité, de la lotion précitée, est appliquée sur ledit produit.

18) Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 15 comme additif ou lotion pour les produits papetiers absorbants.

19) Produit papetier absorbant, caractérisé en ce qu'au moins une surface dudit produit est imprégnée d'une lotion dont la composition est définie selon l'une des revendications 1 à 15.

20) Produit papetier absorbant, caractérisé en ce qu'au moins une surface dudit produit est imprégnée d'une lotion et en ce qu'il comprend :

- des fibres papetières,
- au moins un composé ammonium quaternaire,
- au moins un alcool gras linéaire saturé, ayant au moins 16 atomes de carbone,

et

- au moins un ester cireux ayant au moins 24 atomes de carbone.

21) Produit selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce qu'il est un mouchoir en papier jetable.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. 'e Internationale No  
PC 1/FR 97/00256

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 D21H17/07 D21H17/06 D21H21/24 D21H17/60		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 D06M D21H		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 35412 A (PROCTER & GAMBLE) 28 Décembre 1995 voir page 3, ligne 16 - page 5, ligne 11; revendications	1,3,4, 16,18-21
A	US 5 415 737 A (PHAN DEAN V ET AL) 16 Mai 1995 cité dans la demande voir le document en entier	1,7, 9-12,16, 18-21
A	GB 338 224 A (MUNKTELL ERNST OLOF) 20 Novembre 1930 voir le document en entier	19-21
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  16 Mai 1997		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  23. 06 97
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Songy, O

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au nombre de familles de brevets

Dem. 'e Internationale No

PC1/FR 97/00256

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9535412 A	28-12-95	AU 2646695 A	15-01-96
		CA 2192177 A	28-12-95
		EP 0765420 A	02-04-97
-----			
US 5415737 A	16-05-95	AU 2285895 A	09-04-96
		WO 9609436 A	28-03-96
		ZA 9503071 A	05-01-96
-----			
GB 338224 A		AUCUN	
-----			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PC1/FR 97/00256A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D21H17/07 D21H17/06 D21H21/24 D21H17/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D06M D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 35412 A (PROCTER & GAMBLE) 28 December 1995 see page 3, line 16 - page 5, line 11; claims ---	1,3,4, 16,18-21
A	US 5 415 737 A (PHAN DEAN V ET AL) 16 May 1995 cited in the application see the whole document ---	1,7, 9-12,16, 18-21
A	GB 338 224 A (MUNKTELL ERNST OLOF) 20 November 1930 see the whole document -----	19-21



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 1997

Date of mailing of the international search report

23.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00256

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9535412 A	28-12-95	AU 2646695 A CA 2192177 A EP 0765420 A	15-01-96 28-12-95 02-04-97
US 5415737 A	16-05-95	AU 2285895 A WO 9609436 A ZA 9503071 A	09-04-96 28-03-96 05-01-96
GB 338224 A		NONE	